



| | | |
|--|--|---|
| <p>(51) 国際特許分類 G03G 9/087, 9/08, 9/12</p> | A1 | <p>(11) 国際公開番号 WO98/29783</p> <p>(43) 国際公開日 1998年7月9日(09.07.98)</p> |
| <p>(21) 国際出願番号 PCT/JP97/04848</p> <p>(22) 国際出願日 1997年12月25日(25.12.97)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平8/348546 1996年12月26日(26.12.96) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) ヘキスト リサーチ アンド テクノロジー株式会社 (HOECHST RESEARCH & TECHNOLOGY JAPAN LIMITED)[JP/JP] 〒350-11 埼玉県川越市南台一丁目3番2号 Saitama, (JP)</p> <p>(72) 発明者 ; および</p> <p>(75) 発明者 / 出願人 (米国についてののみ) 西岡寿己(NISHIOKA, Toshimi)[JP/JP] 〒565-0854 大阪府吹田市桃山台三丁目2番2号 Osaka, (JP) 福沢純一(FUKUZAWA, Junichi)[JP/JP] 〒227-0067 神奈川県横浜市青葉区松風台25-7 Kanagawa, (JP) 中村 徹(NAKAMURA, Toru)[JP/JP] 〒270-1164 千葉県我孫子市つくし野三丁目13-201 Chiba, (JP) 新井 智(ARAI, Satoshi)[JP/JP] 〒133-0052 東京都江戸川区東小岩五丁目17番10号 Tokyo, (JP) 法元琢也(HOGA, Takuya)[JP/JP] 〒336-0932 埼玉県浦和市巾尾309-38 Saitama, (JP) 荒井雅之(ARAI, Masayuki)[JP/JP] 〒361-0037 埼玉県行田市下忍611-2 Saitama, (JP)</p> | <p>ランド、ホルスト・トーレ(LAND, Horst-Tore)[DE/DE] 65719 オフハイム アム オーベルトール 30 Hofheim, (DE) オザン、フランク(OSAN, Frank)[DE/DE] デー-65779 ケルクハイム イン タウヌス ハッテルスハイマー シュ トラーセ 29 Kelkheim in Taunus, (DE) ヴェーアマイスター、トーマス (WEHRMEISTER, Thomas)[DE/DE] デー-6528 リュッセルスハイム フランクフルター シュトラーセ 12 Rüsselsheim, (DE) (74) 代理人 弁理士 江崎光史、外(ESAKI, Koushi et al.) 〒105 東京都港区虎ノ門二丁目8番1号 虎の門電気ビル5F Tokyo, (JP)</p> <p>(81) 指定国 AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, GM, GW, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, ARIPO特許 (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p> | |
| <p>(54)Title: TONER FOR ELECTROSTATIC IMAGE DEVELOPMENT CONTAINING POLYOLEFIN RESIN HAVING CYCLIC STRUCTURE</p> <p>(54)発明の名称 環状構造を有するポリオレフィン樹脂を含む静電荷像現像用トナー</p> <p>(57) Abstract A toner for electrostatic image development which has a wide nonoffset temperature range sufficient for practical use and can attain sufficient fixability even in high-speed copying. The toner comprises mainly a binder resin, a colorant, a functional additive, and a charge control agent. The binder resin comprises one or more polyolefin resins which have cyclic structures and consist of a resin or resin fraction having a number-average molecular weights (M_n) smaller than 7,500 as measured by GPC and another resin or resin fraction having a GPC number-average molecular weight of 7,500 or higher. In the polyolefin resin having a cyclic structure, the content of a resin or resin fraction having an intrinsic viscosity (i.v) of 0.25 dl/g or higher, a GPC number-average molecular weight (M_n) of 7,500 or higher, and a GPC weight-average molecular weight (M_w) of 15,000 or higher is lower than 50 wt.% based on the whole binder resin.</p> | | |

(57) 要約

実用化に供される充分広い非オフセット温度幅を示し、高速複写の際でも十分な定着性を達成できる静電荷像現像用トナーの提供

【解決手段】 結着樹脂、着色剤、機能付与剤および電荷制御剤を主成分とする現像用トナーにおいて、該結着樹脂が、少なくとも環状構造を有するポリオレフィン樹脂を含み、このポリオレフィン樹脂がGPCにより測定した数平均分子量(Mn)が7500未満の範囲の樹脂または樹脂フラクション、前記数平均分子量が7500以上の範囲の樹脂または樹脂フラクションとで組成されており、しかもこの環状構造を有するポリオレフィン樹脂のうち、極限粘度(i.v)が $\geq 0.25 \text{ dl/g}$ で、かつGPC法による測定において数平均分子量(Mn)が7500以上で重量平均分子量(Mw)が15000以上の樹脂または樹脂フラクションが、該結着樹脂全体に対し、50重量%未満含まれるものを用いることによって解決される。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード (参考情報)

| | | | | | | | |
|----|--------------|----|-----------|----|----------|----|------------|
| AL | アルバニア | FI | フィンランド | LT | リトアニア | SN | セネガル |
| AM | アルメニア | FR | フランス | LU | ルクセンブルグ | SZ | スワジランド |
| AT | オーストリア | GB | 英国 | LV | ラトヴィア | TD | チャド |
| AU | オーストラリア | GE | グルジア | MC | モナコ | TG | トーゴ |
| AZ | アゼルバイジャン | GH | ガーナ | MD | モルドバ | TJ | タジキスタン |
| BA | ボスニア・ヘルツェゴビナ | GN | ギニア | MG | マダガスカル | TM | トルクメニスタン |
| BB | バルバドス | GW | ギニア・ビサウ | MK | マケドニア共和国 | TR | トルコ |
| BE | ベルギー | GR | ギリシャ | ML | マリ | TT | トリニダード・トバゴ |
| BG | ブルガリア | HU | ハンガリー | MR | モリタニア | UA | ウクライナ |
| BJ | ベナン | ID | インドネシア | MW | マラウイ | UG | ウガンダ |
| BR | ブラジル | IL | イスラエル | MX | メキシコ | US | 米国 |
| BY | ベラルーシ | IS | アイスランド | NE | ニジェール | UZ | ウズベキスタン |
| CA | カナダ | IT | イタリア | NL | オランダ | VN | ベトナム |
| CC | 中央アフリカ共和国 | JP | 日本 | NO | ノルウェー | ZW | ジンバブエ |
| CF | 中央アフリカ共和国 | KE | ケニア | NZ | ニュージーランド | | |
| CG | コンゴ | KR | 韓国 | PL | ポーランド | | |
| CH | スイス | KG | キルギス | PT | ポルトガル | | |
| CI | コートジボワール | KP | 北朝鮮 | RO | ルーマニア | | |
| CM | カメルーン | KZ | カザフスタン | RU | ロシア | | |
| CN | 中国 | LC | セント・ルシア | SD | スーダン | | |
| CU | キューバ | LI | リヒテンシュタイン | SG | シンガポール | | |
| CY | キプロス | LK | スリランカ | SI | スロベニア | | |
| DE | ドイツ | LS | レソト | SK | スロバキア | | |
| DK | デンマーク | | | SL | シエラレオネ | | |
| EE | エストニア | | | | | | |
| ES | スペイン | | | | | | |

明細書

環状構造を有するポリオレフィン樹脂を含む静電荷像現像用トナー

本発明は、静電荷像現像用トナーに関し、詳しくは、乾式一成分磁性トナー、乾式一成分非磁性トナー、乾式二成分トナー、乾式重合トナー、液乾式トナー及び液体トナーを定着させる際、トナースペント防止効果、定着性、透明性の良好な且つ画像鮮明性に優れたトナーに関するものである。

また、本発明は、複写機、プリンター、ファックス、カラー複写機、カラーレーザー複写機、カラーレーザープリンター、電子写真式高速印刷機に応用される前記トナーに関するものである。

静電荷像現像式複写機及びプリンターに関しオフィスオートメーション化の広がり为背景に高品位な即ち鮮明且つ、光透過性、定着性の良い複写画像の要請が益々高まりつつある。

こうした状況下、発明者らは、本願出願時に未公開の特願平7年第354063号(平成7年12月29日出願)により、加熱ローラー定着型静電荷像現像式複写機及びプリンターのトナー用結着樹脂として、環状構造を有するポリオレフィン樹脂を用いることにより、しかも高粘度の前記ポリオレフィン樹脂を結着樹脂全体中に50重量%未満含有させることにより、前記問題点が解決又は改善され、定着性、光透過性、耐スペントトナー性に優れた鮮明な高品質の複写画像を得ることができ、特にカラートナーに使用したときにその特徴が発揮されることを述べた。

しかし乍ら、前記発明に於いては、実用化に供される充分広い非オフセット温度幅が得難く、更には複写速度の更なる高速化に対応すべく、高速時での十分な定着性が得られ難い欠点があった。

又、トナー像を普通紙もしくはOHPフィルム等に定着する際に、加熱ローラー定着、加熱ベルト定着、圧力定着、輻射放熱定着、フラッシュ定着など各種定着方法が採用されているが、近年エナジースター規制に象徴される省エネルギーの要請が高まり、低温度、低圧力で定着可能なトナーの開発要請が強まっている

。その為従来のスチレン・アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、或は特願平7年第354063号に記載された環状構造を有するポリオレフィン樹脂の熱特性、機械特性では現状以下の低温度、低圧力に対応が不可能であり、それら樹脂の熱特性を改良すると他方でトナーの保存安定性が劣化する欠点があった。

因みに、静電荷像現像式複写機及びプリンターにおけるトナーの一般的な処方
は表-1に示される。

(表1) トナーの一般的処方

(単位: 重量%)

| | 結着樹脂 | 着色剤 | 電荷 調整剤 | 機能 付与剤 | 磁性粉 | 溶剤 |
|-----------|--------|------|-----------|-----------|------|-------|
| 乾式二成分系 | 50~100 | 0~20 | 0~10 | 0~20 | - | - |
| 乾式非磁性一成分系 | 50~100 | 0~20 | 0~10 | 0~20 | - | - |
| 乾式磁性一成分系 | 0~100 | 0~20 | 0~10 | 0~20 | 0~60 | - |
| 乾式重合系 | 50~100 | 0~20 | 0~10 | 0~20 | | |
| 液乾式トナー | 15~50 | 0~10 | 0~5 | 0~10 | - | 50~70 |
| 液体トナー | 15~50 | 0~10 | 0~5 | 0~10 | - | 50~70 |

本発明の課題は、特願平7年第354063号で達成された効果に加え、実用化に供される充分広い非オフセット温度幅を示し、高速複写の際でも十分な定着性を達成でき、その結果として静電荷像現像式複写機及びプリンターの複写画像のより高品位な、即ち定着性、光透過性、鮮明性に優れた乾式二成分系、乾式非磁性一成分系、乾式磁性一成分系、乾式重合系、液乾式系、及び液体トナー現像剤におけるトナーを提供することである。

この課題は、結着樹脂として少なくとも環状構造を有するポリオレフィン樹脂を含み、この環状構造を有するポリオレフィン樹脂はGPCにより測定した数平均分子量 (M_n) が7500未満の範囲の樹脂または樹脂フラクションと、前記数平均分子量が7500以上の範囲の樹脂または樹脂フラクションとで組成されており、しかもこの環状構造を有するポリオレフィン樹脂のうち、極限粘度 (i. v.) ≥ 0.25 dl/gで、DIN 53461-B法による熱変形温度 (HDT) が70℃以上であって、かつGPC法による測定において数平均分子量 (M_n) が7500以上で重量平均分子量 (M_w) が15000以上の樹脂または樹脂フラクションが、該結着樹脂全体に対し、50重量%未満含まれることを特徴とする結着樹脂を使用することによって解決される。

従って本発明は、結着樹脂、着色剤、機能付与剤（一般的には離型剤としてのワックス）および電荷調整剤を主成分とする静電荷像現像用トナーにおいて、該結着樹脂が前記環状構造を有するポリオレフィン樹脂を前記条件で含むことを特徴とする静電荷像現像用トナーに関する。

ここで用いる環状構造を有するポリオレフィン樹脂は、例えばエチレン、プロピレン、ブチレン等の α -オレフィン（広義には非環式オレフィン）とシクロヘキセン、ノルボルネン、テトラシクロドデカン (TCD) およびジシクロペンタジエン (DCPD) の様な少なくとも一つの二重結合を持った環式および/または多環式化合物との共重合体であり、無色透明でかつ高い光透過率を有する。この環状構造を有するポリオレフィン樹脂は、例えばメタロセン触媒、チグラ系触媒およびメタセシス重合 (metathesis polymerization)、すなわち二重結合開放 (double bond opening) - および開環重合反応、のための触媒を用いた重合法により得られた重合体である。

この環状構造を有するポリオレフィン樹脂の合成例としては特開平5-339327号公報、特開平5-9223号公報、特開平6-271628号公報、ヨーロッパ特許出願公開 (A) 第203799号明細書、同第407870号明細書、同第283164号明細書、同第156464号明細書および特開平7-253315号公報などに開示されている。これらによると、シクロオレフィンの1種類以上のモノマーを場合によっては1種類の非環式オレフィンモノマーと

-78~150℃、特に好ましくは20~80℃および圧力0.01~64バールでアルミノキサンなどの共触媒と例えばジルコニウムあるいはハフニウムより成るメタロセンの少なくとも1種類から成る触媒の存在において重合することにより得られる。他の有用な重合体はヨーロッパ特許出願公開(A)第317262号に記載されており、水素化重合体およびスチレンとジシクロペンタジエンとの共重合体も使用できる。

脂肪族—または芳香族炭化水素の不活性炭化水素にメタロセン触媒が溶解された状態は、メタロセン触媒が活性化されるため、例えばメタロセン触媒をトルエンに溶かし、溶剤中で予備活性および反応が行われる。

COCの重要な性質は軟化点、融点、粘度、誘電特性、アンチオフセット・ウィンドウ(anti offset window)および透明度である。これらはモノマー/コモノマー、コポリマー中のモノマー相互の比、分子量、分子量分布、ハイブリッドポリマー、ブレンドおよび添加物の選択によって有利に調整することができる。

また、非環式オレフィンとシクロオレフィンの反応仕込モル比は、目的とする環状構造を有するポリオレフィン樹脂により、広い範囲で変化させることができ、好ましくは50:1~1:50で、特に好ましくは20:1~1:20に調整される。

共重合成分が非環式ポリオレフィンとしてエチレン、シクロオレフィンとしてノルボルネンの計2種類の化合物を仕込んで反応させる場合、反応生成物の環状ポリオレフィン樹脂のガラス転移点(Tg)は、これらの仕込割合に大きく影響され、ノルボルネンの含有量を増加させると、Tgも上昇する傾向にある。例えばノルボルネンの仕込組成比を約60重量%にすると、Tgはほぼ60~70℃となる。

数平均分子量の如き物性値は、文献から公知の様に調整される。

本発明で使用される無色透明で光透過率の高い環状構造を有するポリオレフィン樹脂は、GPCにて測定した数平均分子量が7500未満、好ましくは1000から7500未満、より好ましくは3000から7500未満、重量平均分子量が15000未満、好ましくは1000から15000未満、より好ましくは

4000～15000未満の範囲にあり、 $i.v.$ （極限粘度）が $<0.25\text{ dl/g}$ であり、 T_g が好ましくは $<70^\circ\text{C}$ である低粘度の樹脂、とGPC法にて測定した数平均分子量が7500以上、好ましくは7500から50000、重量平均分子量が15000以上、好ましくは50000から500000の範囲にあり、 $i.v.$ が $\geq 0.25\text{ dl/g}$ である高粘度の樹脂との混合物であってもよいし、あるいはピークが一つの分子量分布を持ち、7500未満の数平均分子量を有する樹脂フラクションと7500以上の数平均分子量を有する樹脂フラクションとを持つか、あるいは二つ以上のピークがあり、その内の少なくとも一つのピークを持つ樹脂フラクションが7500未満の数平均分子量を有しそして他のピークを持つ樹脂フラクションが7500以上の数平均分子量を持っていたりもよい。ここで樹脂フラクションとは、該環状構造を有するポリオレフィン樹脂が種々の数平均分子量等異なる成分の混合物で構成されている場合は、混合前の各樹脂成分で、それ以外の場合は最終合成生成物をGPC法等の適当な手段によって、分別した樹脂区分を言う。なおここで、これらの樹脂フラクションが単分散あるいは単分散に近い場合、 M_n が7500というのは M_w が15000にほぼ相当する。

環状構造を有する高分子量/低分子量のポリオレフィン樹脂は、前記の数平均分子量 M_n 、重量平均分子量 M_w 、極限粘度 $i.v.$ を有するため、分子量分布の分散度をあらわす尺度として用いられる M_w/M_n が1～2.5と小さいこと、即ち単分散および単分散に近いために、ヒートレスポンス性が速く、定着強度の強いトナーが製造でき、低温度、低圧力で定着可能となるだけでなく、トナーの保存安定性、スペントトナー性や帯電量分布の均一性や帯電・除電効率の一定化を示す電気安定性に寄与している。ここで、特に低粘度の該樹脂が単分散あるいは単分散に近い場合、瞬時に熔融、凝固挙動を示す等のいわゆるトナーとしてのヒートレスポンス性がより優れたものとなり好ましい。

また前記の高～および低粘度の環状構造を有するポリオレフィン樹脂は、無色透明でかつ高い光透過性を有するもので、例えばアゾ系顔料パーマネントルビンF6B（ヘキスト社製）を添加し、十分に混練の後、プレス機によりシート化したものも、透明性に優れていることが確認されたので、カラートナーへも十分に

応用が可能である。また当該樹脂はDSC法による測定では融解熱が非常に小さく、定着のためのエネルギー消費量が大幅に節減されることも期待できる。

また、高粘度の環状構造を有するポリオレフィン樹脂は、前記の物性を有するため、低粘度の同樹脂の場合と比較して、トナーに構造粘性を付与し、それによりオフセット防止効果、紙やフィルム等被複写基材への接着性を向上させる。

ただし、該高粘度樹脂の使用量は結着樹脂全体に対して50重量%以上となると均一混練性が極度に低下してトナー性能に支障をきたす。つまり、高品位、即ち定着強度の高く、ヒートレスポンスに優れた鮮明な画像が得られなくなる。

本発明の静電荷像現像用トナーは、結着樹脂が少なくとも環状構造を有するポリオレフィン樹脂を含み、しかも前述の低粘度と高粘度の両方を有する前記ポリオレフィン樹脂を用いることにより、非オフセット温度幅が高温、低温両側に広がり、高速複写時の定着性が向上し、且つ、低温、低圧の定着性が同時に改善される。

非オフセット温度幅を低温側に広げるためには、数平均分子量が7500未満の低粘度の前記ポリオレフィン樹脂が寄与し、非オフセット温度幅を高温側に広げるためには、数平均分子量が7500以上の高粘度の前記ポリオレフィン樹脂が寄与するが、ここで、非オフセット温度幅をより効果的に高温側に広げるためには、数平均分子量が20,000以上の高粘度の前記ポリオレフィン樹脂の存在が好ましい。結着樹脂全体に対する環状構造を有するポリオレフィン樹脂の数平均分子量が7500未満、そして7500以上の分子量範囲の含有割合は好ましくは両者とも、結着樹脂全体を100重量部とした時に、0.5重量部以上、より好ましくは両者とも5重量部以上である。なお、ここで両者とも0.5重量部未満の含有量であると、実用的な広いオフセット温度幅が得られ難い。

また、数平均分子量7500未満の低粘度の前記ポリオレフィン樹脂と数平均分子量25,000以上の高粘度の前記ポリオレフィン樹脂からなる環状構造を有するポリオレフィン樹脂の場合、これら低、高粘度成分の樹脂の相溶性を高めるために、数平均分子量7500以上25,000未満の中粘度の環状構造を有するポリオレフィン樹脂を添加することが連続的に非オフセット巾を持たらす点で有効であることが判明した。

つまり、結着樹脂が少なくとも環状構造を有するポリオレフィン樹脂を含み、この環状構造を有するポリオレフィン樹脂類がGPCにより測定したMnが7500未満、7500以上25,000未満および25,000以上の3つの各分子重量範囲の樹脂または樹脂フラクションより成る場合も本発明の有利な実施形態である。ここで、前記各分子重量範囲を構成する樹脂フラクションとしては、1つ或いは2つのピークを持つ分子重量分布を有する樹脂がMn表示で前記3つの各分子重量範囲のフラクションに分けられる場合でも良いし、混合等により3つ以上のピークを持つ分子重量分布の樹脂が前記各分子重量範囲にそれぞれ少なくとも1つの分子重量ピークを持つ場合でもよい。

相溶性を高めるため中粘度の前記ポリオレフィン樹脂または樹脂フラクションの割合は、結着樹脂全体を100重量部とした場合に、1重量部以上が好ましく、より好ましくは5重量部以上である。

本発明においては、Mnが7500未満と7500以上の両方の範囲の樹脂または樹脂フラクションで組成されるポリオレフィン樹脂と他の樹脂を混合して結着樹脂として用いたトナーも、高品位、即ち定着強度に優れ、鮮明な画像を実現する。ここで他の樹脂としては、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、ポリオレフィン系樹脂、酢酸ビニル系共重合体、酢酸ビニル系共重合体、スチレン-アクリル樹脂、または他のアクリル系樹脂のいずれか1つあるいは上記の各ポリマーの混合物またはハイブリッドポリマーがある。この場合、結着樹脂中における環状構造を有するポリオレフィン樹脂とその他の樹脂との使用割合は、結着樹脂全体を100重量部とした場合、前者を1~100、好ましくは20~90、更に好ましくは50~90重量部、後者は99~0、好ましくは80~10、更に好ましくは50~10重量部とするのが好ましい。前者を1重量部未満とした場合には、高品位画像を得ることが困難になる。

環状構造を有するポリオレフィン樹脂にカルボキシル基を導入することにより、他の樹脂との相溶性を良くしたり、顔料の分散性を向上させることができる。更に複写基材である紙やフィルムとの接着性を向上せしめ、定着性の増大がもたらされる。先ず最初に環状構造を有するポリオレフィン樹脂を重合し、その次にカルボキシル基を導入するという二段階の反応方法が有利である。

このカルボキシル基を該樹脂に導入する方法は少なくとも2つある。1つは溶融空気酸化法で樹脂の末端にあるメチル基などのアルキル基を酸化し、カルボキシル基とするものである。ただし、この方法ではメタロセン触媒により合成された環状構造を有するポリオレフィン樹脂の場合、枝分かれがほとんどないので、多くのカルボキシル基を導入することは困難である。他の方法は該樹脂に過酸化物を加え、発生したラジカルの部分に無水マレイン酸、そのエステル、その誘導体、アミドおよび他の極性の不飽和化合物を反応させるものである。この方法の場合、理論的には多くのカルボキシル基を該樹脂上に導入することが可能であるが、導入割合が多くなると樹脂が黄変し、透明性が悪くなる。よって用途をトナーと限定した場合、該樹脂に対し重量比で1～15%の無水マレイン酸を導入するのが好ましい。水酸基、アミノ基を既知の方法により導入することによっても、同様な向上が実現できる。

また、トナーの定着性を向上させるために、環状構造を有するポリオレフィン樹脂に架橋構造を導入することができる。この架橋構造を導入する方法の1つは、非環式オレフィン類、シクロオレフィン類とともに、ノルボルナジエン、シクロヘキサジエン等のジエンモノマーを加え反応させ、三元の環状構造を有するポリオレフィンを得ることによる。この方法により、該樹脂は架橋剤なしでも活性を示す末端を有し、酸化、エポキシ化等公知の化学反応によりあるいは架橋剤を加えることにより架橋構造を有することにより機能化される。

他の方法は、上述のカルボキシル基を導入した環状構造を有するポリオレフィン樹脂に亜鉛、銅、カルシウム等の金属を添加し、次いでスクリー等で混合溶融し、樹脂中に均等に微細粒子として分散させアイオノマーとすることにより架橋構造を与えることである。アイオノマーの技術自体は、例えば靱性を得る目的で、部分的にまたは完全に中和されて二価の金属塩の形態となることができるカルボキシル基を含むエチレンのターポリマーが開示（米国特許第4,693,941号明細書）され、特表平6-500348号公報には、同じ目的において、不飽和カルボン酸のアイオノマーを含むポリエステル樹脂成形体をそのカルボン酸基の約20～80%を亜鉛、コバルト、ニッケル、アルミニウムまたは銅（II）で中和したものが報告されている。

本発明のトナーでは、オフセット防止性を高めるために、公知の機能付与剤を用いるが、さらにこの性能を改善するため、ワックスの添加が有効であると判明した。ここで極性ワックスとして、アミドワックス、カルナバワックス、高級脂肪酸およびそのエステル、高級脂肪酸金属石鹸、部分ケン化高級脂肪酸エステル、高級脂肪族アルコール、非極性ワックスとしてポリオレフィンワックス、パラフィンワックスから選ばれる少なくとも1種類のワックスを機能付与剤として用いることができる。

即ち、極性ワックスは、非極性である前記ポリオレフィン樹脂に対し、極性の違いにより外滑として働き、又、非極性のポリオレフィンワックスなどは、主にその分子量の低さに起因する表面易移行性のために外滑として機能して、非オフセット性の向上に寄与するものと考えられる。

本発明の静電荷像現像用トナーは、上記結着樹脂に着色剤と電荷調整剤および機能付与剤と必要に応じてその他の添加剤を加え、従来公知の方法、例えば押出成形、混練り、粉碎、分級等の方法によって得ることができ、更に流動化剤、滑剤などが添加される。

この場合、着色剤としては、カーボンブラック、ジアゾイエロー、フタロシアニンブルー、キナクリドン、カーミン6B、モノアゾレッド、ペリレン等、従来公知のものを使用することができる。

また、電荷調整剤としては、ニグロシン染料、脂肪酸変性ニグロシン染料、含金属ニグロシン染料、合金属脂肪酸変性ニグロシン染料、3, 5-ジ-第三ブチル-サリチル酸のクロム錯体、四級アンモニウム塩、トリフェニルメタン染料、アゾクロム錯体等、従来公知のものを使用することができる。

更に、本発明のトナーには、コロイダルシリカ、酸化アルミニウム、酸化チタン等の流動化剤や、ステアリン酸バリウム、ステアリン酸カルシウム、ラウリン酸バリウム等の脂肪酸金属塩からなる滑剤を添加することもできる。

本発明のトナーは乾式一成分磁性トナー、乾式一成分非磁性トナー、乾式二成分トナー、乾式重合トナー、液乾式トナーおよび液体トナーとして使用することができる。更に、本発明は、複写機、プリンター、ファックス、電子写真式高速印刷機にまたフルカラートナーとしてカラー複写機、カラーレーザー複写機、カ

ラーレーザープリンターに応用できる。

実施例

以下に、実施例、比較例を挙げて本発明を更に具体的に説明する。

本発明で使用される環状構造を有するポリオレフィン樹脂についての物性の測定法は以下の通りである：

分子量測定のためのGPC測定条件

分子量換算方法：標準ポリエチレン使用

使用カラム：JORDI-SAEULE 500×10 LINEAR

移動相：1, 2-ジクロロベンゼン (135℃)

(流速 0.5 mL/分)

検出器：示差屈折計

極限粘度の測定法：デカリン100 mLに該樹脂1.0 gを均等に溶解させたときの、135℃における固有粘度

(トナーの調製方法1)

乾式非磁性一成分及び乾式二成分系；電荷調整剤（ヘキスト社製、コピーチャージNX）1重量%、アミドワックス（日本精化社製、BNT）4重量%、煙霧質シリカ（ワッカーケミー社製、HDK-H2000）0.5重量%、着色剤としてのマゼンタ顔料（ヘキスト社製、パーマネントルビンF6B）5重量%および結着樹脂としては89.5重量%を混合し、二本ロールにて130℃で熔融混練した後冷却凝固し、それを粗粉碎した後ジェットミルにより微細化分級した後、平均粒径約10 μmに調製してトナーを作成した。

(トナーの調製方法2)

乾式磁性一成分系；磁性粉（チタン工業社製、BL100）40重量%、電荷調整剤（ヘキスト社製、コピーチャージNX）1重量%、ワックス（日本精化社製、BNT）4重量%、煙霧質シリカ（ワッカーケミー社製、HDK-H2000）0.5重量%、体質顔料および構造粘性改良剤としての炭酸カルシウム（白石カルシウム社製）2.0重量%および結着樹脂としては52.5重量%を混合し、二本ロールにて150℃で熔融混練した後冷却凝固し、それを粗粉碎した後ジェットミルにより微細化分級した後、平均粒径約10 μmに調製してトナーを

作成した。

(トナーの調整方法3)

乾式重合系；電荷調整剤（ヘキスト社製、コピーチャージNX）1重量％、ワックス（日本精化社製、BNT）4重量％、煙霧質シリカ（ワッカーケミー社製、HDK-H2000）0.5重量％、着色剤としてのマゼンタ顔料（ヘキスト社製、パーマネントルビンF6B）5重量％を結着樹脂の重合時に結着樹脂89.5重量％に相当するモノマー成分に機械分散混合し、界面重合法により平均粒径約10 μ mに調製してトナーを作成した。

(トナーの調整法4)

液乾式系；乾式重合系の処方で得られたトナー40重量％と電解液（エクソン社製、アイソパーH）60重量％を混合し、サンドミルにて混練しトナーを作成した。

(トナーの調製方法5)

液体トナー；着色剤としてカーボンブラック（三菱化学社製、MA-7）1重量部、電荷調整剤（ヘキスト社製、リフレックスブルーR51）0.5重量部および結着樹脂としては98.5重量部を40重量％と電解液（エクソン社製、アイソパーH）60重量％を混合し、サンドミルにて混練しトナーを作成した。

表1

| 実施例又は 比較例No. | トナーの 調整方法 | 結着樹脂の処方 | | | |
|-----------------|--------------|---------|------|---------|------|
| | | サンプルNo. | 重量％ | サンプルNo. | 重量％ |
| 実施例1 | 1及び3 | 1 | 89.5 | — | — |
| 実施例2 | 1及び3 | 1 | 60 | 2 | 29.5 |
| 実施例3 | 1及び3 | 1 | 60 | 7 | 29.5 |
| 実施例4 | 1及び3 | 3 | 89.5 | — | — |
| 実施例5 | 1及び3 | 3 | 60 | 7 | 29.5 |
| 実施例6 | 1及び3 | 5 | 89.5 | — | — |

| | | | | | |
|--------|--------|---|------|---|------|
| 実施例 7 | 1 及び 3 | 5 | 60 | 7 | 29.5 |
| 実施例 8 | 1 及び 3 | 1 | 60 | 2 | 14.5 |
| | | | | 9 | 15 |
| 実施例 9 | 2 | 1 | 52.5 | — | — |
| 実施例 10 | 2 | 1 | 30 | 2 | 22.5 |
| 実施例 11 | 2 | 1 | 30 | 7 | 22.5 |
| 実施例 12 | 2 | 1 | 30 | 8 | 22.5 |
| 実施例 13 | 2 | 3 | 52.5 | — | — |
| 実施例 14 | 2 | 3 | 30 | 7 | 22.5 |
| 実施例 15 | 2 | 3 | 30 | 8 | 22.5 |
| 実施例 16 | 2 | 5 | 52.5 | — | — |
| 実施例 17 | 2 | 5 | 30 | 7 | 22.5 |
| 実施例 18 | 2 | 5 | 30 | 8 | 22.5 |
| 実施例 19 | 2 | 1 | 30 | 2 | 11 |
| | 2 | | | 9 | 11.5 |
| 実施例 20 | 4 及び 5 | 1 | 39.4 | — | — |
| 実施例 21 | 4 及び 5 | 1 | 24 | 2 | 15.4 |
| 実施例 22 | 4 及び 5 | 1 | 24 | 7 | 15.4 |
| 実施例 23 | 4 及び 5 | 1 | 24 | 8 | 15.4 |
| 実施例 24 | 4 及び 5 | 3 | 39.4 | — | — |
| 実施例 25 | 4 及び 5 | 3 | 24 | 7 | 15.4 |
| 実施例 26 | 4 及び 5 | 3 | 24 | 8 | 15.4 |
| 実施例 27 | 4 及び 5 | 5 | 39.4 | — | — |
| 実施例 28 | 4 及び 5 | 5 | 24 | 7 | 15.4 |
| 実施例 29 | 4 及び 5 | 5 | 24 | 8 | 15.4 |
| 実施例 30 | 4 及び 5 | 1 | 24 | 2 | 7.4 |
| | | | | 9 | 8 |
| 比較例 1 | 1 及び 3 | 7 | 89.5 | — | — |
| 比較例 2 | 1 及び 3 | 8 | 89.5 | — | — |

| | | | | | |
|-------|--------|---|------|---|---|
| 比較例 3 | 2 | 7 | 52.5 | — | — |
| 比較例 4 | 2 | 8 | 52.5 | — | — |
| 比較例 5 | 4 及び 5 | 7 | 39.4 | — | — |
| 比較例 6 | 4 及び 5 | 8 | 39.4 | — | — |

表 2 に本発明に使用した環状構造を有するポリオレフィン樹脂の基本物性を示す。

表 2 : 基本物性

| サンプルNo | 名称 | Mw | Mn | i. v. | HDT | Mw/Mn | Tg |
|--------|-------------------------------|-------|-------|-------|------|-------|----|
| 1 | MT 845 | 6250 | 3350 | 0.19 | < 70 | 1.9 | 61 |
| 2 | MT 854 | 66100 | 27700 | 1.39 | ≥70 | 2.4 | 66 |
| 3 | T-745' -MO | 6800 | 3400 | <0.25 | < 70 | 2.0 | 78 |
| 5 | T-745' -CL | 12000 | 3900 | <0.25 | < 70 | 3.5 | 76 |
| 7 | タフトン NE 2155: 花王社製、ポリエステル樹脂 | | | | | | |
| 8 | MC 100 : 日本カーバイド工業、スチレンアクリル樹脂 | | | | | | |
| 9 | MT849 | 40100 | 22200 | 0.7 | ≥70 | 1.8 | 65 |
| 10 | T-745 | 7000 | 3800 | 0.19 | < 70 | 1.8 | 68 |

Tg : ガラス転移点

サンプルNo. 1 (MT 845)、No. 2 (MT 854)、No. 9 (MT

849) は環状構造を有するポリオレフィン樹脂であり、それぞれ低粘度、高粘度、中粘度のものである。

サンプルNo. 3 (T-745' -MO) : エチレン、ノルボルネンの二元共重合体であるサンプルNo. 10 (T-745) に過酸化物とT-745に対し重量比で7%の無水マレイン酸を反応させ、カルボキシル基を導入したものの。

サンプルNo. 5. (T-745' -CL)、カルボキシル基を導入したサンプルNo. 3 (T-745' -MO) のカルボキシル基の約70%を亜鉛で中和し、アイオノマーとしたもの。

タフトンNE2155: $T_g = 65^\circ\text{C}$

MC100: $T_g = 69^\circ\text{C}$ 、 $M_w = 53000$ 、 $M_n = 23000$ 、 $M_w/M_n = 2.3$

上記トナー調製法1、2、3にて調製されたトナーを市販の電子写真複写機（キャノン社製PC100）に入れて性能試験を行った。

次にトナー調製法4、5にて調製されたトナーを市販の電子写真複写機（リコー社製FT400i）に入れて性能試験を行った。その結果を表3にまとめて示した。

表3

| | 定着性 10枚/ 分 | 画像鮮明度 | | 光透過性 624nm | スペント トナー性 | 非オフセ ット性 |
|------|------------------|-----------|-------------|---------------|--------------|-------------|
| | | 細線 解像力 | グレー スケール | | | |
| 実施例1 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | △ |
| 実施例2 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 実施例3 | ○ | △ | △ | △ | △ | △ |
| 実施例4 | ◎ | ○ | ○ | ○ | ○ | △ |
| 実施例5 | ◎ | ○ | ○ | ○ | ○ | △ |

| | | | | | | |
|--------|---|---|---|---|---|---|
| 実施例 6 | ◎ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 実施例 7 | ◎ | △ | △ | △ | △ | ○ |
| 実施例 8 | ◎ | ○ | ○ | ○ | ○ | ◎ |
| 実施例 9 | ○ | ○ | ○ | — | ○ | △ |
| 実施例 10 | ○ | ○ | ○ | — | ○ | ○ |
| 実施例 11 | ○ | ○ | ○ | — | △ | △ |
| 実施例 12 | ○ | ○ | ○ | — | △ | △ |
| 実施例 13 | ◎ | ○ | ○ | — | ○ | △ |
| 実施例 14 | ◎ | ○ | ○ | — | ○ | △ |
| 実施例 15 | ◎ | ○ | ○ | — | ○ | △ |
| 実施例 16 | ◎ | ○ | ○ | — | ○ | ○ |
| 実施例 17 | ◎ | ○ | ○ | — | △ | ○ |
| 実施例 18 | ◎ | ○ | ○ | — | △ | ○ |
| 実施例 19 | ◎ | ○ | ○ | ○ | ○ | ◎ |
| 実施例 20 | ○ | ○ | ○ | — | ○ | △ |
| 実施例 21 | ○ | ○ | ○ | — | ○ | ○ |
| 実施例 22 | ○ | ○ | ○ | — | — | △ |
| 実施例 23 | ○ | ○ | ○ | — | — | △ |
| 実施例 24 | ◎ | ○ | ○ | — | — | △ |
| 実施例 25 | ◎ | ○ | ○ | — | — | △ |
| 実施例 26 | ◎ | ○ | ○ | — | — | △ |
| 実施例 27 | ◎ | ○ | ○ | — | — | ○ |
| 実施例 28 | ◎ | ○ | ○ | — | — | ○ |
| 実施例 29 | ◎ | ○ | ○ | — | — | ○ |
| 実施例 30 | ◎ | ○ | ○ | ○ | ○ | ◎ |
| 比較例 1 | × | △ | △ | ○ | × | × |
| 比較例 2 | × | × | × | × | × | × |
| 比較例 3 | × | ○ | ○ | — | × | × |
| 比較例 4 | × | ○ | ○ | — | × | × |

| | | | | | | |
|-------|---|---|---|---|---|---|
| 比較例 5 | × | ○ | ○ | — | × | × |
| 比較例 6 | × | ○ | ○ | — | × | × |

実施例 1～8、20～30 および比較例 1、2、5、6 においては、2通りのトナー調整方法を用いているが、トナー組成および樹脂骨格が共通であるため、評価項目での結果は同一である。

評価方法と判定基準

1) 定着性

それぞれの処方にて調製したトナーを用い、複写速度と定着温度とを10枚／分、110～140℃の範囲でいずれも10℃刻みで再生紙に複写した試料をサザーランド社製の耐摩耗性試験機を利用して消しゴムで10回摩擦した。その際の荷重は40 g / cm²であった。その試料をマクベス式反射濃度計にて印字濃度を測定した。各温度での測定値が1つでも65%未満であった場合を×、65%以上75%未満を△、75%以上85%未満を○、85%以上を◎とした。

2) 画像鮮明度

それぞれの処方にて調整したトナーを用いて再生紙に複写した資料をデータクエスト社製の画像見本によって測定した。複写画像の細線解像力及びグレースケールを判定基準とし、細線解像力が200ドット／インチ以下を×、201～300ドット／インチを△、301ドット／インチ以上を○とした。また、グレースケールに関しては画像見本と複写画像との間の反射濃度比が各グレースケールのステップ毎で65%未満を×、65%以上75%未満を△、75%以上を○とした。

3) 光透過性

実施例、比較例の処方にて調整したマゼンタ色トナーを用い、各々膜厚100 μmのシート状サンプルを作成した。当該シートサンプルの光透過性を624 nmにピークを持つ分光フィルターを用い測定した。624 nmにおける透過率8%未満を×、8%以上11%未満を△、11%以上を○とした。

4) 耐スペントトナー性

現像剤ボックスの中に実施例、比較例に記載したトナーとパウダーテック社製

フェライトキャリアーを所定量入れ、1週間攪拌・摩擦処理したトナー付着キャリアーを5 g計り取る。それを石鹼水に入れて、静電気にて表面付着したトナーを除去し、マグネットにてキャリアー磁性粉のみを取り出す。その磁性粉をアセトン中に浸漬し、表面融着のスベントトナーを溶解除去し、浸漬処理前後の重量変化が0.2%以下を○、0.2~0.5%を△、0.5%以上を×とした。

5) 非オフセット性

それぞれの処方にて調製したトナーを用い、複写速度と定着温度とを10枚/分、90~180℃の範囲でいずれも10℃刻みで再生紙に複写した試料の非画像部分の印字濃度をマクベス式反射濃度計で測定した。印字濃度が0.2以下（紙の印字濃度=0.15）の時に非オフセットとし、非オフセットの上下限温度差が、0℃を×、1~20℃を△、21~40℃を○、40℃以上を◎とした。

請求の範囲

1. 結着樹脂、着色剤、機能付与剤および電荷調整剤を主成分とする静電荷像現像用トナーにおいて、該結着樹脂が少なくとも環状構造を有するポリオレフィン樹脂を含み、この環状構造を有するポリオレフィン樹脂はGPCにより測定した数平均分子量 (M_n) が7500未満の範囲の樹脂または樹脂フラクションと、前記数平均分子量が7500以上の範囲の樹脂または樹脂フラクションとで組成されており、しかもこの環状構造を有するポリオレフィン樹脂のうち、極限粘度 (i. v.) ≥ 0.25 dl/gで、かつGPC法による測定において数平均分子量 (M_n) が7500以上で重量平均分子量 (M_w) が15000以上の樹脂または樹脂フラクションが、該結着樹脂全体に対し、50重量%未満含まれることを特徴とする静電荷像現像用トナー。
2. 環状構造を有するポリオレフィン樹脂1～100重量部に、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、ポリオレフィン系樹脂、酢酸ビニル系樹脂、酢酸ビニル系共重合樹脂、スチレンアクリル樹脂、又は他のアクリル系樹脂のいずれか1つ又はその混合物からなる他の樹脂を99～0重量部配合した結着樹脂であることを特徴とする請求項1記載の静電荷像現像用トナー。
3. 環状構造を有するポリオレフィン樹脂が少なくとも1つの極性の官能基を持つ請求項1または2に記載の静電荷像現像用トナー。
4. 環状構造を有するポリオレフィン樹脂がカルボキシル基、水酸基およびアミノ基より成る群から選択される少なくとも1つの極性の官能基を持つ請求項3に記載の静電荷像現像用トナー。
5. 環状構造を有するポリオレフィン樹脂が、アイオノマーである請求項1～4項の何れか一つに記載の静電荷像現像用トナー。
6. 環状構造を有するポリオレフィン樹脂が、架橋された構造を有するものであることを特徴とする請求項1～4の何れか一つに記載の静電荷像現像用トナー。
7. 環状構造を有するポリオレフィン樹脂が、ジエン、エステル、アミド、スルフィドまたはエーテルによって架橋された構造を有する請求項6に記載の静電荷像現像用トナー。

8. 少なくとも1種類の極性ワックスを機能付与剤として用いる請求項1～7の何れか一つに記載の静電荷像現像用トナー。

9. アミドワックス、カルナバワックス、高級脂肪酸及びそのエステル、高級脂肪酸金属石鹸、部分ケン化高級脂肪酸エステル、高級脂肪族アルコールから選ばれた少なくとも1種類の極性ワックスを機能付与剤として用いる請求項8に記載の静電荷像現像用トナー。

10. 少なくとも1種類の非極性ワックスを機能付与剤として用いる請求項1～7の何れか一つに記載の静電荷像現像用トナー。

11. ポリオレフィンワックスまたはパラフィンワックスから選ばれた少なくとも1種類の非極性ワックスを機能付与剤として用いる請求項10に記載の静電荷像現像用トナー。

12. 結着樹脂を構成する環状構造を有するポリオレフィン樹脂が、GPCにより測定した数平均分子量(Mn)で7500未満、それ以上で25,000未満および25,000以上の3つ以上の分子量範囲を持つ樹脂または樹脂フラクションを含有する請求項1～11の何れか一つに記載の静電荷像現像用トナー。

13. 0.5～5重量%の電荷調整剤、1～10重量%のワックス、0.1～2重量%の煙霧質シルカ、1～10重量%の顔料および85～95重量%の結着樹脂を含有する30～50重量%の固形分含有量の重合系と50～70重量%の電解質溶液を含有する液乾式系。

14. 0.5～1.5重量%のカーボンブラック、0.5～1.5重量%の電荷調整剤および85～95重量%の結着樹脂を含有する30～50重量%の混合物と50～70重量%の電解質溶液を含有する液体トナー。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP97/04848

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁶ G03G9/087, G03G9/08, G03G9/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁶ G03G9/087, G03G9/08, G03G9/12

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

| | | | |
|---------------------------|-----------|----------------------------|-----------|
| Jitsuyo Shinan Koho | 1926-1996 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-1998 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-1998 | Jitsuyo Shinan Toroku Koho | 1996-1998 |

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| A | JP, 6-27714, A (Xerox Corp.), February 4, 1994 (04. 02. 94) & US, 5324616, A | 1-12 |
| Y | JP, 46-6157, B (Ricoh Co., Ltd.), February 16, 1971 (16. 02. 71), Column 1, lines 22 to 26 (Family: none) | 13 |
| Y | JP, 6-214431, A (Nippon Steel Chemical Co., Ltd.), August 5, 1994 (05. 08. 94), Column 4, line 42 to column 5, line 7 ; column 7, lines 2 to 22 (Family: none) | 13, 14 |
| Y | JP, 6-41402, A (Dainippon Ink & Chemicals, Inc.), February 15, 1994 (15. 02. 94), Column 8, lines 9 to 13 ; column 7, lines 13 to 28 (Family: none) | 14 |
| Y | JP, 6-19220, A (Dainippon Printing Co., Ltd.), January 28, 1994 (28. 01. 94), Claim 1 (Family: none) | 14 |

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

| | |
|---|--|
| * Special categories of cited documents: | "I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention |
| "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance | "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone |
| "E" earlier document but published on or after the international filing date | "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art |
| "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) | "&" document member of the same patent family |
| "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means | |
| "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed | |

Date of the actual completion of the international search
March 12, 1998 (12. 03. 98)Date of mailing of the international search report
March 24, 1998 (24. 03. 98)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号 PCT/J P 97/04848

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl^o G03G9/087 G03G9/08 G03G9/12

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl^o G03G9/087 G03G9/08 G03G9/12

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-1998年
 日本国登録実用新案公報 1994-1998年
 日本国実用新案登録公報 1996-1998年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
|-----------------|---|------------------|
| A | J P, 6-27714, A (ゼロックスコーポレイション) 4. 2月1994 (04. 02. 94) & US, 5324616, A | 1-12 |
| Y | J P, 46-6157, B (株式会社リコー) 16. 2月. 19 71 (16. 02. 71) 第1欄22-26行 (ファミリーなし) | 13 |
| Y | J P, 6-214431, A (新日鐵化学株式会社) 5. 8月. 1994 (05. 08. 94) 第4欄42行-第5欄7行、第7欄 2-22行 (ファミリーなし) | 13, 14 |
| Y | J P, 6-41402, A (大日本インキ化学工業株式会社) 1 5. 2月. 1994 (15. 02. 94) 第8欄9-13行、第7 欄13-28行 (ファミリーなし) | 14 |
| Y | J P, 6-19220, A (大日本印刷株式会社) 28. 1月. 1994 (28. 01. 94) 特許請求の範囲第1項 (ファミリー | 14 |

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

12. 03. 98

国際調査報告の発送日

24.03.98

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

井上 彌一

2C

7132

電話番号 03-3581-1101 内線 3223

| C (続き) . 関連すると認められる文献 | | |
|-----------------------|-----------------------------------|------------------|
| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
| | なし) | |

1 / 1 WPAT - ©Derwent

- AN - 1998-388318 [33]
- XA - C1998-117615
- XP - N1998-302727
- TI - Toner for electrostatic image development, for e.g. copiers and printers - comprises binder resin containing cyclic polyolefin, colourant, functional additive and charge control agent
- DC - A97 G08 P84 S06
- PA - (FARH) HOECHST RES & TECHNOLOGY JAPAN LTD
(TICO-) TICONA GMBH
(FARH) HOECHST IND KK
- IN - ARAI M; ARAI S; FUKUZAWA J; HOGA T; LAND H; NAKAMURA T; NISHIOKA T;
OSAN F; WEHRMEISTER T
- NP - 8
- NC - 81
- PN - **WO9829783** A1 19980709 DW1998-33 G03G-009/087 Jpn 24p *
AP: 1997WO-JP04848 19971225
DSNW: AL AM AT AU AZ BA BB BG BR BY CA CH CN CU CZ DE DK EE ES FI GB
GE GH GM GW HU ID IL IS JP KE KG KR KZ LC LK LR LS LT LU LV MD MG MK MN
MW MX NO NZ PL PT RO RU SD SE SG SI SK SL TJ TM TR TT UA UG US UZ VN YU
ZW
DSRW: AT BE CH DE DK EA ES FI FR GB GH GM GR IE IT KE LS LU MC MW NL OA
PT SD SE SZ UG ZW
- AU9878926 A 19980731 DW1998-49 G03G-009/087
FD: Based on WO9829783
AP: 1998AU-0078926 19971225
- EP-978766 A1 20000209 DW2000-12 G03G-009/087 Eng
FD: Based on WO9829783
AP: 1997EP-0949243 19971225; 1997WO-JP04848 19971225
DSR: BE DE FR GB IT NL
- JP10529854 X 20000229 DW2000-22 G03G-009/087
FD: Based on WO9829783
AP: 1997WO-JP04848 19971225; 1998JP-0529854 19971225
- CN1242085 A 20000119 DW2000-23 G03G-009/087
AP: 1997CN-0181028 19971225
- JP2000284528 A 20001013 DW2000-56 G03G-009/087 19p
AP: 1996JP-0348546 19961226
- TW-408252 A 20001011 DW2001-16 G03G-009/087
AP: 1997TW-0119877 19980311
- KR2000069746 A 20001125 DW2001-31 G03G-009/087
FD: Based on WO9829783
AP: 1997WO-JP04848 19971225; 1999KR-0705857 19990626
- PR - 1996JP-0348546 19961226

- IC** - G03G-009/087 G03G-009/08 G03G-009/12
- AB** - WO9829783 A
 Toner for electrostatic image development mainly comprises a binder resin, colourant, functional additive and charge control agent. The binder resin contains at least one polyolefin resin with cyclic structures and consist of a resin or resin fraction with number average molecular weight (Mn) not more than 7500 and another resinous component with Mn not less than 7500. When the polyolefin resin has a cyclic structure, its content of resin or resin fraction with intrinsic viscosity (i.v) of not less than 0.25 dl/g, Mn not less than 7500 and weight average molecular weight (Mw) not less than 15000 is not more than 50% with respect to the whole binder resin.
 Also claimed are: (i) a liquid dry system containing 30-50 pts.wt. solid fraction content of a polymer system with 0.5-5 wt.% charge control agent, 1-10 wt.% wax, 0.1-2 wt.% colloidal silica, 1-10 wt.% pigment and 85-95 wt.% binder resin, and 50-70 pts.wt. electrolyte solution; and (ii) a liquid toner containing 30-50 wt.% a mixture of 0.5-1.5 wt.% carbon black, 0.5-1.5 wt.% charge control agent and 85-95 wt.% binder resin.
 USE - The toner is suitable for high speed copying with (colour) copiers, (colour laser) printers, colour laser copiers and fax machines using ordinary papers, overhead projector films, etc.
 ADVANTAGE - Has a wide non offset range, fixability for high speed copying, transparency and storability, and produces sharp images. (Dwg.0/0)
- MC** - CPI: A04-G A12-L05C2 G06-G05
 EPI: S06-A04C1
- UP** - 1998-33
- UE** - 1998-49; 2000-12; 2000-22; 2000-23; 2000-56; 2001-16; 2001-31
- UE4** - 2001-03; 2001-06